

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-277311

(43)Date of publication of application : 06.10.2000

(51)Int.Cl.

H01F 1/047

B22F 1/00

B22F 9/00

B22F 9/20

C01B 21/06

G11B 5/706

G11B 5/84

H01F 1/06

(21)Application number : 11-081883

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

(22)Date of filing : 25.03.1999

(72)Inventor : HATTORI TAKESHI

TAJIMA SHIN

KATO YOSHIO

YAMADA KATSUNORI

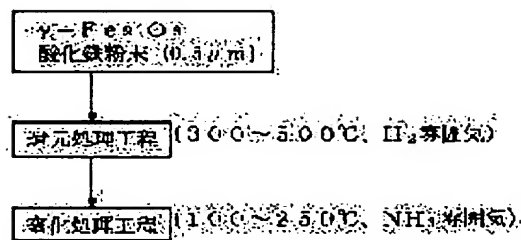
KAMIYA NOBUO

(54) IRON NITRIDE-BASED MAGNETIC POWDER MATERIAL, MANUFACTURE THEREOF, AND
MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a magnetic powder material and magnetic recording medium, which are high in saturation magnetization and true coercive force.

SOLUTION: This magnetic powder material has an Fe₁₆N₂ phase, exhibiting high coercivity due to crystal magnetic anisotropy as a main phase, and has a specific surface area of 10 m²/g or larger. In this manufacturing method, metallic iron powder having particle diameters not larger than 0.5 μm or having a specific surface area of not smaller than 30 m²/g is reduced to obtain a metallic iron powder, and the metallic iron powder is nitrided in a relatively low temperature range of 100-250°C to obtain a iron nitride powder, having a Fe₁₆N₂ phase as a main phase and having a specific surface area of not smaller than 10 m²/g.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The nitriding iron system magnetism powder ingredient which makes Fe₁₆N₂ phase the main phase and is characterized by specific surface area being more than 10m²/g.

[Claim 2] The manufacture approach of the nitriding iron system magnetism powder ingredient characterized by carrying out reduction processing of the iron oxide powder more than the powder particle size of 0.5

micrometers or less, or specific surface area of 30m²/g, generating the end of metal iron powder, carrying out nitriding treatment of the end of metal iron powder it was obtained, and generating a magnetic powder ingredient according to claim 1.

[Claim 3] The magnetic-recording medium characterized by having the spreading layer of a magnetic powder ingredient according to claim 1 on a base material.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the magnetic-recording medium which used the magnetic powder for the suitable nitriding iron (Fe-N) system magnetism powder ingredient for metal tapes, such as a cassette tape and a video tape, and its manufacture approach, and a list.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is mentioned to the demand characteristics of a magnetic-recording medium that obtaining [** high power] ** high recording density is obtained. For that purpose, it considers as the conditions which it should possess that the coercive force (iHc) of thing (Br: residual magnetic flux density) (c) truth with large (b) square shape ratio (Br/BS) with large (a) saturation magnetic flux density (BS) or saturation magnetization (sigmaS) is large as long as the magnetic head allows etc.

[0003] Although the magnetic-recording medium of various ingredients is already proposed to such demand quality A magnetic-recording method is the thing of the recording method within a field. In for example, the case of the magnetic material of a spreading mold They are (saturation magnetic flux density BS) =1600-2300G of gamma-Fe₂O₃, and true coercive force iHc=300-370 (Oe) extent. In the case of Fe metal (Fe basic metal), it is the value of BS=2300 - 3500(G) iHc=1100-1500 (Oe) extent (Metallurgical Society seminar "from a magnetic material introduction foundation up to an advanced material" P75 - 1989).

[0004] In such a technological background, iron system metal magnetism powder like Fe metal (Fe basic metal) system magnetism powder is used for metal tapes, such as a cassette tape and a video tape, as an ingredient of the magnetic-recording medium of a spreading mold. Generally, fusiform is carried out and the configuration of the magnetic powder is needlelike or the thing to which this tends to increase the true coercive force (iHc) which is one of the demand characteristics of a magnetic-recording medium using magnetic shape anisotropy.

[0005] In order to make this true coercive force increase, there is also an example of a report which adds cobalt, aluminum, rare earth elements, boron, etc., and this is the effectiveness which controls sintering of the powder at the time of performing hydrogen reduction processing in the production process of magnetic powder, and containing these elements, and aims at buildup of a crystal magnetic anisotropy. And as magnetic properties of the iron system metal magnetism powder by these conventional techniques, the value of saturation magnetization sigmaS=120-170 (emu/g) and true coercive force (iHc) =1000-2400 (Oe) extent is acquired.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, it is required for the true coercive force (iHc) and the true saturation magnetization (sigmaS) of metal powder to be used to be still higher in order to attain the high increase in power of a magnetic-recording medium further, and in order to raise especially the recording density of a magnetic-recording medium, it is required for true coercive force to be high. On the other hand, since it is dependent on the magnetic shape anisotropy of metal powder as the conventional thing was mentioned above, the value of true coercive force is related to magnitude, a configuration, etc. of a particle. Therefore, the increment in the coercive force of truth [limit / according with the metal magnetism powder of the conventional technique to configurations (for example, the axial ratio of needlelike magnetic powder is not made greatly)] is

difficult. Moreover, true coercive force declines as the metal iron powder for the conventional magnetic recording atomizes, and in the major axis of 0.1 micrometers or less, that to which especially true coercive force exceeds 2000 (Oe) is not obtained.

[0007] Therefore, it is required for a raise in the coercive force of metal iron powder to add cobalt, rare earth elements, etc. for the increment in a crystal magnetic anisotropy. For example, in JP,9-55306,A or JP,10-83906,A, a 20 - 40mass% cobalt, about 10 mass(es)% rare earth elements, etc. are added for a raise in coercive force. However, since these alloying elements are expensive, they also have the problem of causing the cost high of an ingredient.

[0008] The technical problem which is going to solve this invention has magnetic properties in not depending on magnetic shape anisotropy but offering the nitriding iron system magnetism powder ingredient for magnetic-recording media with still higher saturation magnetization and true coercive force depending on a crystal magnetic anisotropy, and manufacturing this by low cost.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In order to solve this technical problem, the nitriding iron system magnetism powder ingredient of this invention makes a summary a thing [having made Fe₁₆N₂ phase into the main phase, and having carried out specific surface area to more than 10m²/g like,] according to claim 1. Although the magnetic powder which makes Fe₁₆N₂ phase the main phase was expected as matter with the value of big saturation magnetization (σ_s) from the first, the high magnetic material of further true coercive force (iH_c) is obtained by controlling the specific surface area of this magnetic powder. When specific surface area carries out to more than 10m²/g, a value high further enough as a value of true coercive force is acquired.

[0010] Moreover, the manufacture approach of the nitriding iron system magnetism powder ingredient concerning this invention makes it a summary to carry out nitriding treatment of the end of the metal iron powder according to claim 2 which carried out reduction processing of the iron oxide powder (or more than [specific-surface-area of 30m²/g]) with a powder particle size of 0.5 micrometers or less like, generated the end of metal iron powder, and was obtained, and to generate a magnetic powder ingredient according to claim 1.

[0011] Although contained in the iron oxide powder which is the start raw material of this invention also the end of metal iron powder the iron oxide was included in the part, since especially this invention is not a thing using the magnetic shape anisotropy of a powder ingredient, the thing of infinite forms, such as the shape of a ball and a cube configuration, can be used.

[0012] Moreover, although it is desirable to depend on the hydrogen (H₂) reduction generally used as for reduction down stream processing, it is not limited to this. Iron oxide powder is returned by this down stream processing in the end of metal iron powder. Furthermore, although there is ion-implantation etc. at a nitriding treatment process, it is common to perform nitriding treatment in the end of metal iron powder in the air current containing NH₃ gas. And in order to obtain Fe₁₆N₂ phase as a main phase, as for nitriding treatment, it is desirable to carry out comparatively in the 100-250-degree C temperature region of low temperature.

[0013] Furthermore, the magnetic-recording medium concerning this invention makes it a summary to have the spreading layer of a nitriding iron system magnetism powder ingredient according to claim 1 on a base material. According to this magnetic-recording medium, the magnetization property which was excellent in saturation-magnetic-flux-density BS=4000(G) and true coercive force iH_c=1200-2200 (Oe) extent will be acquired, and a high increase in power as a magnetic-recording property and high recording density-ization will be attained.

[0014]

[Embodiment of the Invention] The gestalt of suitable operation of this invention is explained with reference to a drawing below at a detail. Introduction drawing 1 shows the production process of the nitriding iron (Fe-N) system magnetism powder ingredient concerning this invention. As shown in production process drawing of this drawing 1, it is in the end of metal iron powder iron oxide powder like gamma-Fe₂O₃ or such iron oxide

powder is included in a part, and powder particle size carries out reduction processing for this in a hydrogen (H₂) ambient atmosphere using a thing 0.5 micrometers or less, and nitriding treatment is performed in the mixed-gas air current which subsequently contained the inside of an ammonia (NH₃) ambient atmosphere, or ammonia gas.

[0015] The reduction conditions in the inside of H₂ ambient atmosphere are good to carry out in a hydrogen (H₂) air current, and it is desirable to carry out in the temperature region which is 300-500 degrees C. When it is less than 300 degrees C, a reduction reaction is inadequate and the magnetic powder which has big saturation magnetization after nitriding treatment cannot be obtained. Moreover, when exceeding 500 degrees C, sintering takes place a particle and between particles, and the magnetic powder which has big coercive force after nitriding treatment cannot be obtained. The nitriding treatment in the inside of NH₃ ambient atmosphere is good to carry out in the mixed-gas air current containing the inside of an ammonia (NH₃) air current, or ammonia gas (for example, mixed gas with the ammonia gas containing any one or more gas of an argon, hydrogen, and nitrogen), and, moreover, it is desirable to carry [100-250-degree C] out comparatively in a low temperature region. If nitriding treatment temperature becomes high, Fe₁₆N₂ phase will become is hard to be obtained. Moreover, when too conversely low, it is in the inclination for progress of Fe₁₆N₂ phase generation to become slow. In addition, as for these gas, it is desirable for a high grade (5Ns or more) or the amount of oxygen to be several ppm or less.

[0016] Next, since various kinds of experiments were conducted, the result is explained.

(Example 1) About 2g was put on the alumina boat in the infinite form superfines end of gamma-Fe₂O₃ (C.I. Kasei make and specific-surface-area:55m²/g), and reduction processing of 8 hours was performed at 300 degrees C among the hydrogen air current. Alpha-Fe was generated after reduction processing and the specific surface area was 30m²/g in measurement by the BET adsorption method. Nitriding treatment was performed for the returned iron powder for 130 degree-Cx 24 hours in the mixed-gas style of ammonia gas 100 cc/min and argon gas 50 cc/min, the sample was taken out after furnace cooling and magnetic measurement by the oscillating sample mold magnetometer (VSM) was performed. The magnetic properties of the obtained powder were saturation magnetization sigma_S=190 (emu/g) and true coercive force iH_c=2250(Oe), and, similarly specific surface area was 22m²/g in measurement by the BET adsorption method. In addition, the magnetic properties of the sample powder which performed only reduction processing on the same conditions and was obtained after furnace cooling were saturation magnetization sigma_S=190 (emu/g) and true coercive force iH_c=950(Oe). Thus, although specific surface area is falling as compared with the alpha-Fe powder with which the magnetic properties of the powder which makes the main phase Fe₁₆N₂ phase generated by the nitriding treatment mentioned above performed only reduction processing, true coercive force is more than twice. It is shown that this has the crystal magnetic anisotropy of Fe₁₆N₂ phase larger than alpha-Fe, and it has become the antecedent basis which can offer the magnetic high powder ingredient of true coercive force depending on a crystal magnetic anisotropy in this invention.

[0017] (Examples 2-5) Other conditions are the same although the charge of a test specimen changed having changed the reduction processing temperature in the inside of a hydrogen air current in 300-500 degrees C, and the reduction processing time by 6-10h like the case of an example 1 using the infinite form superfines end of gamma-Fe₂O₃ (C.I. Kasei make and specific-surface-area 55m²/g). In these examples 2-5, the specific surface area of alpha-Fe impalpable powder is changed by changing reduction processing conditions, and it was 17-30m²/g in measurement by the BET adsorption method, and the specific surface area of the alpha-Fe impalpable powder generated by reduction processing suited the inclination for the value of specific surface area to become small, so that reduced temperature became high.

[0018] And the specific surface area in the end of nitriding iron powder which performed nitriding treatment of the returned iron powder on the same conditions as the case of an example 1, and was obtained by the nitriding treatment was 10-20m²/g. Moreover, as a result of performing the magnetic measurement, the magnetic

properties of the obtained powder were saturation magnetization $\sigma_s=200$ (emu/g) and true coercive force (iHc) =1200-2000(Oe).

[0019] (Example of a comparison) After putting about 2g on an alumina boat in the infinite form superfines end of gamma-Fe₂O₃ (C.I. Kasei make and specific-surface-area:55m²/g) and performing reduction processing of 8 hours at 600 degrees C among a hydrogen air current, nitriding treatment is performed for the iron powder obtained from this reduction for 130 degree-Cx 24 hours in the mixed-gas style of the completely same conditions as the case of examples 1-5, i.e., ammonia gas 100 cc/min, and argon gas 50 cc/min. When measured with the BET adsorption method, they were 550 (Oe) extent and a low value.

[0020] Drawing 2 shows the relation between the specific surface area (m²/g) of the nitriding iron impalpable powder which makes the main phase Fe₁₆N₂ obtained phase about each example (examples 1-5) and the example of a comparison which were mentioned above, and true coercive force (iHc) to a graph. Moreover, the backup data is shown in a table 1. As shown in this drawing 2, specific surface area (m²/g) and coercive force (iHc) have the relation which changes linearly, and they are in the inclination which the value of coercive force also increases proportionally as the specific surface area of nitriding iron impalpable powder increases. And 1000 (Oe) whose coercive force is desired value is cleared by the hit to which specific surface area exceeds 10m²/g, and a result from which coercive force with a specific surface area sufficient by below 10m²/g is not acquired is brought.

[0021]

[A table 1]

| | | 比表面積 (m ² /g) | 真の保磁力 (k O e) |
|------------------|-------|--------------------------|---------------|
| 本 発 明 品 | 実施例 1 | 21.8 | 2.25 |
| | 実施例 2 | 18.5 | 1.99 |
| | 実施例 3 | 13.4 | 1.41 |
| | 実施例 4 | 12.7 | 1.29 |
| | 実施例 5 | 10.9 | 1.19 |
| 比較例 | | 6.3 | 0.55 |

[0022] in addition, about composition of the impalpable powder of this Fe₁₆N₂ phase Structure and magnetism of nitriding iron Fe_xN (x> 4) which there is already a report by Kanemaru and others, and it nitrided with "ammonia plasma nitriding and heating among an ammonia air current" (in February, 1998) The 36th ceramic fundamental science debate data It is indicated by P60, and "composition and the magnetism" (collection P220 of the 81st Japan Society of Powder and Powder Metallurgy spring convention lecture outlines (1998)) of alpha"-Fe₁₆N₂.

[0023] According to this report, suppose that the huge magnetization matter is expected by composition of the single phase of alpha"-Fe₁₆N₂. As the magnetic properties, since the value of σ_s or iHc was not specified, it merely experimented actually for the engine-performance comparison with this invention article.

[0024] The following table 2 shows the comparison data of this invention article (the above-mentioned examples 1-5) and the alpha"-Fe₁₆N₂ phase by Kanemaru and others. Using 2Ogamma-Fe 3 needlelike powder (the product made from high-grade chemistry, specific surface area: about 20m²/g), the prototype of Fe₁₆N₂ phase

performed reduction processing of 8 hours for this at 500 degrees C among the hydrogen air current, and, subsequently performed nitriding treatment for ten days at the low temperature of 110 degrees C. Consequently, the specific surface area of the alpha-Fe impalpable powder in the phase which carried out reduction processing was about 6m²/g after about 8m²/g and nitriding treatment, and the magnetization properties at that time were saturation magnetization sigma_S=170 (emu/g) and true coercive force iH_c=500 (Oe) extent.

[0025]

[A table 2]

| | | 供試粉 | 還元条件 | 窒化条件 | 磁気特性 |
|-----------------------|------------------|--|--------------------------------------|--|---|
| 本 発 明 の 品 | 実施例 1 | 不定形 γ -Fe ₂ O ₃ (約 55 m ² /g) | 300°C×8 h (30 m ² /g) | 130°C×24 h (218 m ² /g) | $\sigma_s = 190$ (emu/g) iH _c = 2250 (Oe) |
| | 実施例 1' (還元のみ) | 不定形 γ -Fe ₂ O ₃ (約 55 m ² /g) | 300°C×8 h (30 m ² /g) | なし | $\sigma_s = 190$ (emu/g) iH _c = 950 (Oe) |
| | 実施例 2 | 不定形 γ -Fe ₂ O ₃ (約 55 m ² /g) | 400°C×8 h (25 m ² /g) | 130°C×24 h (18.5 m ² /g) | $\sigma_s = 196$ (emu/g) iH _c = 1990 (Oe) |
| | 実施例 3 | 不定形 γ -Fe ₂ O ₃ (約 55 m ² /g) | 500°C×6 h (19 m ² /g) | 130°C×24 h (13.4 m ² /g) | $\sigma_s = 197$ (emu/g) iH _c = 1410 (Oe) |
| | 実施例 4 | 不定形 γ -Fe ₂ O ₃ (約 55 m ² /g) | 500°C×8 h (18 m ² /g) | 130°C×24 h (12.7 m ² /g) | $\sigma_s = 201$ (emu/g) iH _c = 1290 (Oe) |
| | 実施例 4' (還元のみ) | 不定形 γ -Fe ₂ O ₃ (約 55 m ² /g) | 500°C×8 h (18 m ² /g) | なし | $\sigma_s = 190$ (emu/g) iH _c = 630 (Oe) |
| | 実施例 5 | 不定形 γ -Fe ₂ O ₃ (約 55 m ² /g) | 500°C×10 h (17 m ² /g) | 130°C×24 h (10.9 m ² /g) | $\sigma_s = 202$ (emu/g) iH _c = 1190 (Oe) |
| 比較例 | | 針状 α -Fe ₂ O ₃ (約 20 m ² /g) | 500°C×8 h (8 m ² /g) | 110°C×10 日間 (6 m ² /g) | $\sigma_s = 170$ (emu/g) iH _c = 500 (Oe) |

[0026] And by Kanemaru's and others approach, the value of true coercive force (iH_c) is not fully acquired, but in order for the value of the true coercive force (iH_c) which is the demand characteristics as magnetic powder for magnetic recording to clear more than 1000 (Oe), it is required, as shown in this table 2 to consider as the manufacture conditions which limited the conditions (particle size and specific surface area) of magnetic powder. And although Fe₁₆N₂ phase is made into the main phase as well as Kanemaru's and others approach in this invention, it does not depend on magnetic shape anisotropy, but can obtain a magnetic powder ingredient not only with saturation magnetization (sigma_S) but the value of true coercive force (iH_c) high as multiplication-effectiveness of enlarging specific surface area of the magnetic powder paying attention to a crystal magnetic anisotropy.

[0027] Following drawing 3 shows the relation between the value (sigma) of the magnetization in impression magnetic field 10kOe of iron system metal magnetism powder reported in the open patent official report until now, and true coercive force (iH_c) as compared with the manifestation data of the magnetic material of the above-mentioned examples 1-5 concerning this invention. The value which is conventionally equal compared with elegance also in true coercive force iH_c=1000-2300(Oe) is acquired maintaining a value with 170 to magnetization sigma=190 (emu/g) high extent in impression magnetic field 10kOe according to this invention article so that this drawing 3 may also show.

[0028] Drawing 4 shows roughly the cross-section structure of a magnetic-recording medium where the magnetic powder ingredient of this invention was used. This magnetic-recording medium 10 is a thing supposing a metal tape, applies what mixed with the suitable solvent the magnetic powder which makes Fe₁₆N₂ above-mentioned phase the main phase, the nonmagnetic powder for reinforcement (alpha-aluminum

2O₃ grade), and binders (thermoplastic vinyl resin, urethane resin, etc.) to the front face of the base material 12 which consists of polyester film, and forms the magnetic powder spreading layer 14 in it.

[0029] It is desirable to make distribution of the magnetic powder of Fe₁₆N₂ phase into homogeneity, and to also smooth a paint film front face enough. Moreover, it is made good from fields, such as noise reduction, to also make pack density of magnetic powder high.

[0030] Alterations various in the range which is not limited to the above-mentioned gestalt of operation at all, and does not deviate from the meaning of this invention are possible for this invention. For example, although the infinite form impalpable powder of gamma-Fe 2O₃ was used as a start raw material in the above-mentioned example, it is good also considering alpha-Fe 2O₃, FeO, Fe 3O₄, etc. as a start raw material. Moreover, it is possible also by skipping reduction down stream processing using direct metal iron impalpable powder (more than specific surface area of 10m²/g) to obtain the magnetic powder of the same presentation.

[0031]

[Effect of the Invention] According to the magnetic powder ingredient of this invention, the value of high saturation magnetization and true coercive force is acquired by carrying out that specific surface area to more than 10m²/g by making Fe₁₆N₂ phase into the main phase, and with this Fe₁₆N₂ phase, since it is thought that high coercive force is discovered with a crystal magnetic anisotropy, there is no limit in a powder configuration and it is not necessary to produce magnetic powder which has which needlelike magnetic shape anisotropy. Moreover, since it is high coercive force even if it does not add expensive alloying elements, such as cobalt, like before, low cost-ization of a manufacturing cost is expectable. Therefore, with the conventional technique, since the magnetic properties as a magnetic powder ingredient for record media with a limitation improve, a commercial scene can be cheaply provided with the magnetic-recording medium which was further excellent in properties, such as high power and high recording density.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing having shown the production process of the nitriding iron system (Fe₁₆N₂ phase) magnetism powder ingredient concerning this example.

[Drawing 2] It is drawing having shown the relation between the specific surface area (m²/g) of the magnetic powder ingredient concerning this example, and true coercive force (iHc).

[Drawing 3] It is drawing having shown the comparison with the relation between the value (sigma) of the magnetization in impression magnetic field 10kOe of iron system metal magnetism powder reported in the open patent official report, and true coercive force (iHc), and it of the magnetic material concerning an example.

[Drawing 4] It is the cross-section outline block diagram of the magnetic-recording medium by which the magnetic powder ingredient of this invention is applied.

[Description of Notations]

10 Magnetic-Recording Medium

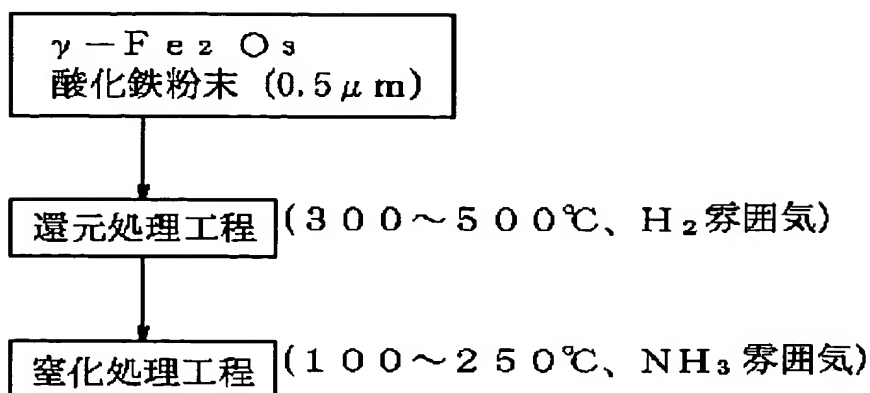
12 Base Material

14 Magnetic Powder Spreading Layer

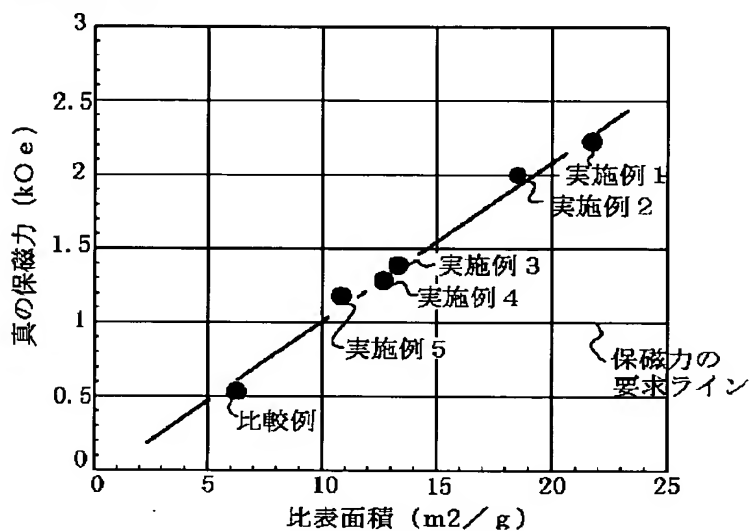
DRAWINGS

[Drawing 1]

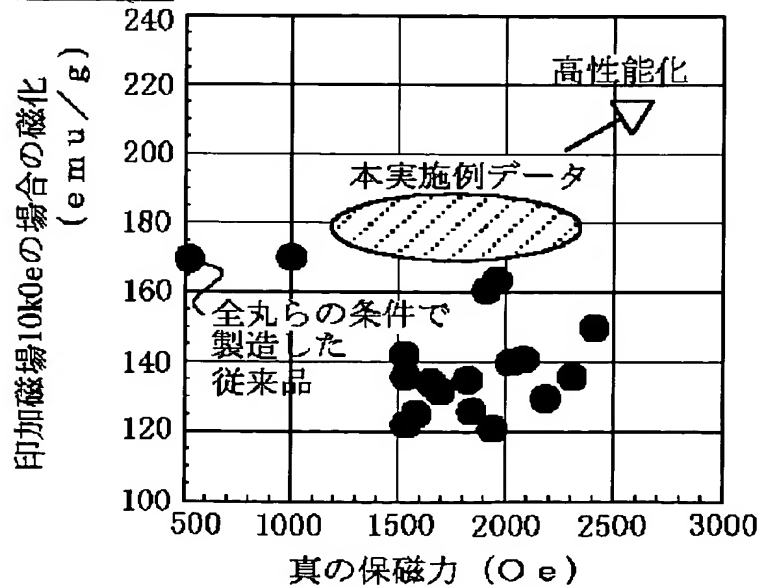
(Fe_{16}N_2 相を主相とする磁性粉末の製造工程図)



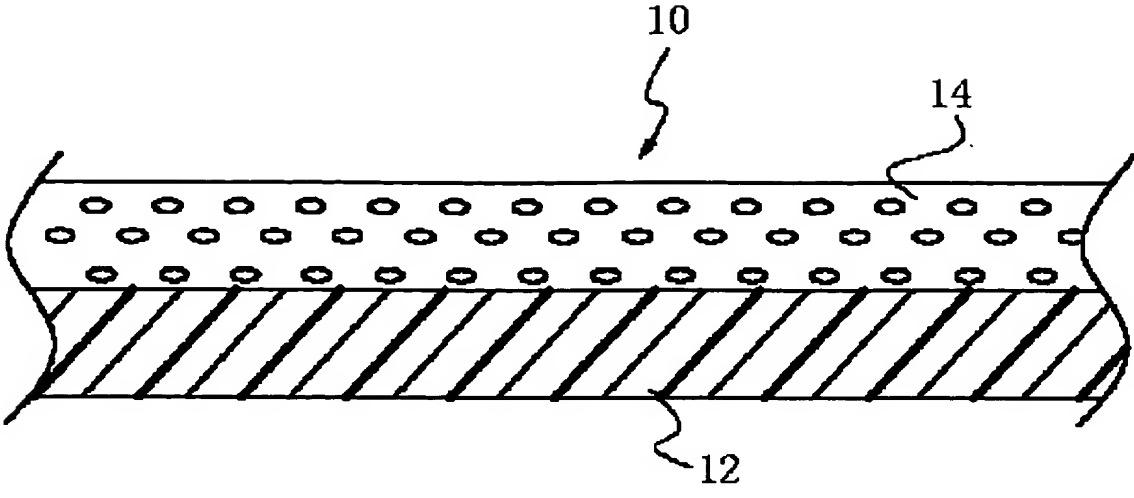
[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-277311

(P2000-277311A)

(43) 公開日 平成12年10月6日 (2000.10.6)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テームコード* (参考) |
|-------------------------------------|-------|---------------|--------------|
| H 0 1 F | 1/047 | H 0 1 F 1/06 | J 4 K 0 1 7 |
| B 2 2 F | 1/00 | B 2 2 F 1/00 | X 4 K 0 1 8 |
| | 9/00 | 9/00 | C 5 D 0 0 6 |
| | 9/20 | 9/20 | C 5 D 1 1 2 |
| C 0 1 B | 21/06 | C 0 1 B 21/06 | D 5 E 0 4 0 |
| 審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願平11-81883

(22) 出願日 平成11年3月25日 (1999.3.25)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

(72) 発明者 服部 毅

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 田島 伸

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100095669

弁理士 上野 登

最終頁に続く

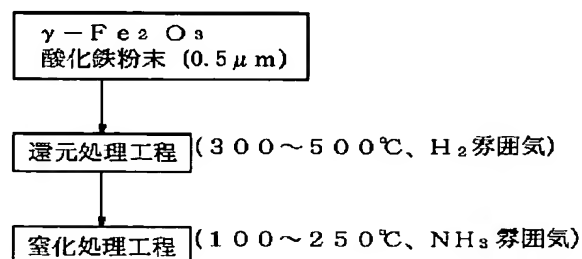
(54) 【発明の名称】 窒化鉄系磁性粉末材料及びその製造方法並びに磁気記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 飽和磁化と真の保磁力がさらに高い磁性粉末材料及び磁気記録媒体を提供すること。

【解決手段】 結晶磁気異方性により高保磁力が発現される Fe_{16}N_2 相を主相とし、比表面積を $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上とした磁性粉末材料。比表面積 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の酸化鉄粉末を還元処理して金属鉄粉末とし、更に $100\sim 250^\circ\text{C}$ の比較的低温で窒化処理することにより Fe_{16}N_2 相を主相とする比表面積を $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の窒化鉄粉末を得る。

(Fe_{16}N_2 相を主相とする磁性粉末の製造工程図)



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Fe_{16}N_2 相を主相とし、比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする窒化鉄系磁性粉末材料。

【請求項 2】 粉末粒径 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、又は、比表面積 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の酸化鉄粉末を還元処理して金属鉄粉末を生成し、得られた金属鉄粉末を窒化处理して請求項 1 に記載の磁性粉末材料を生成することを特徴とする窒化鉄系磁性粉末材料の製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 に記載の磁性粉末材料の塗布層を基材上に有することを特徴とする磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カセットテープ、ビデオテープなどのメタルテープ用などに好適な窒化鉄 ($\text{Fe}-\text{N}$) 系磁性粉末材料及びその製造方法、並びにその磁性粉末を用いた磁気記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】磁気記録媒体の要求特性に、①高出力が得られること②高記録密度が得られることが挙げられる。そのためには、(a) 飽和磁束密度 (B_s) 或いは飽和磁化 (σ_s) が大きいこと (b) 角型比 (B_r/B_s) が大きいこと (B_r : 残留磁束密度) (c) 真の保磁力 (iH_c) が磁気ヘッドの許す限り大きいことなどが具備すべき条件とされている。

【0003】このような要求品質に対して各種材料の磁気記録媒体が既に提案されているが、例えば磁気記録方式が面内記録方式のもので塗布型の磁性材料の場合、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の飽和磁束密度 (B_s) = $1600\sim 2300\text{ G}$ 、真の保磁力 $iH_c = 300\sim 370\text{ (Oe)}$ 程度であり、 Fe 金属 (Fe 基金属) の場合、 $B_s = 2300\sim 3500\text{ (G)}$ 、 $iH_c = 1100\sim 1500\text{ (Oe)}$ 程度の値となっている (金属学会セミナー「磁性材料入門—基礎から先端材料まで」P75～、1989年)。

【0004】そのような技術的背景の中で、 Fe 金属 (Fe 基金属) 系磁性粉末のような鉄系金属磁性粉末は、塗布型の磁気記録媒体の材料としてカセットテープやビデオテープなどのメタルテープに用いられている。その磁性粉末の形状は、一般に針状もしくは紡錘状をしており、これは形状磁気異方性を利用して磁気記録媒体の要求特性の 1 つである真の保磁力 (iH_c) を増大させようとするものである。

【0005】この真の保磁力を増加させるためにコバルト、アルミ、希土類元素、ボロン等を添加する報告例もあり、これは磁性粉末の製造工程において水素還元処理を行った場合の粉末同士の焼結を抑制する効果や、これらの元素を含有することで、結晶磁気異方性の増大を目的としたものである。そしてこれらの従来技術による鉄

系金属磁性粉の磁気特性としては、飽和磁化 $\sigma_s = 120\sim 170\text{ (emu/g)}$ 、真の保磁力 (iH_c) = $1000\sim 2400\text{ (Oe)}$ 程度の値が得られている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、さらに磁気記録媒体の高出力化を達成するためには、使用する金属粉末の真の保磁力 (iH_c) 及び飽和磁化 (σ_s) がさらに高いことが必要であり、特に磁気記録媒体の記録密度を上げるためには、真の保磁力が高いことが必要である。これに対して従来のものは、上述したように金属粉末の形状磁気異方性に依存するものであるから、真の保磁力の値は、粒子の大きさや形状などに関係する。そのために従来技術の金属磁性粉では、形状 (例えば、針状の磁性粉の軸比が大きくできないなど) による制限から、真の保磁力の増加が困難である。また、従来の磁気記録用のメタル鉄粉は、微粒子化するにつれて真の保磁力が低下し、特に長径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下では、真の保磁力が 2000 (Oe) を越えるものは得られていない。

【0007】そのため、メタル鉄粉の高保磁力化には、結晶磁気異方性の増加のために、コバルトや希土類元素等を添加することが必要である。例えば特開平 9-55306 号公報や特開平 10-83906 号公報では高保磁力化のために、 $20\sim 40\text{ mass\%}$ のコバルトと約 10 mass\% の希土類元素等を添加している。しかし、これらの添加元素は高価であるために材料のコスト高を招くという問題もある。

【0008】本発明の解決しようとする課題は、磁気特性が形状磁気異方性に依らず結晶磁気異方性に依存するものであって、飽和磁化と真の保磁力がさらに高い磁気記録媒体用の窒化鉄系磁性粉末材料を提供すること、そしてこれを低コストで製造することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】この課題を解決するために本発明の窒化鉄系磁性粉末材料は、請求項 1 に記載のように、 Fe_{16}N_2 相を主相とし、比表面積を $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上としたことを要旨とするものである。 Fe_{16}N_2 相を主相とする磁性粉末はもともと大きな飽和磁化 (σ_s) の値を持つ物質として期待されていたが、この磁性粉末の比表面積を制御することにより更に真の保磁力 (iH_c) の高い磁性材料を得るものである。比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上とすることにより真の保磁力の値として更に十分に高い値が得られるものである。

【0010】また本発明に係る窒化鉄系磁性粉末材料の製造方法は、請求項 2 に記載のように、粉末粒径 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の (又は比表面積 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の) 酸化鉄粉末を還元処理して金属鉄粉末を生成し、得られた金属鉄粉末を窒化处理して請求項 1 に記載の磁性粉末材料を生成することを要旨とするものである。

【0011】本発明の出発原料である酸化鉄粉末には、一部に酸化鉄を含んだ金属鉄粉末も含まれているが、本

発明が特に粉末材料の形状磁気異方性を利用したものではないので、球状や立方体形状などの不定形のものを用いることができる。

【0012】また還元処理工程は、一般に用いられている水素 (H_2) 還元依るのが望ましいが、これに限定されるものではない。この処理工程により酸化鉄粉末は金属鉄粉末に還元される。更に窒化処理工程では、イオン注入法などもあるが、 NH_3 ガスを含んだ気流中で金属鉄粉末の窒化処理を行うのが一般的である。そして $Fe_{16}N_2$ 相を主相として得るためには、窒化処理は比較的低温度の $100 \sim 250^\circ C$ の温度域で行うのが望ましい。

【0013】更に本発明に係る磁気記録媒体は、請求項1に記載の窒化鉄系磁性粉末材料の塗布層を基材上に有することを要旨とするものである。この磁気記録媒体によれば、飽和磁束密度 $B_s = 4000$ (G)、真の保磁力 $iH_c = 1200 \sim 2200$ (Oe) 程度の優れた磁化特性が得られ、磁気記録特性としての高出力化、高記録密度化が達成されることになる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に本発明の好適な実施の形態を図面を参照して詳細に説明する。初めに図1は、本発明に係る窒化鉄 ($Fe-N$) 系磁性粉末材料の製造工程を示したものである。この図1の製造工程図に示されるように、例えば、 $\gamma-Fe_2O_3$ のような酸化鉄粉末、或いはこのような酸化鉄粉末を一部に含む金属鉄粉末であって粉末粒径が $0.5 \mu m$ 以下のものを用い、これを水素 (H_2) 雰囲気中で還元処理をし、次いでアンモニア (NH_3) 雰囲気中あるいはアンモニアガスを含んだ混合ガス気流中で窒化処理を行うものである。

【0015】 H_2 雰囲気中での還元条件は、水素

(H_2) 気流中で行うのが良く、 $300 \sim 500^\circ C$ の温度域で行うのが望ましい。 $300^\circ C$ 未満である場合には、還元反応が不十分であり、窒化処理後に大きな飽和磁化を有する磁性粉末を得ることができない。また、 $500^\circ C$ を超える場合には、粒子及び粒子相互間で焼結が起こり、窒化処理後に大きな保磁力を有する磁性粉末を得ることができない。また、 NH_3 雰囲気中での窒化処理は、アンモニア (NH_3) 気流中あるいはアンモニアガスを含んだ混合ガス気流中 (例えばアルゴン、水素、窒素のいずれか一つ以上のガスを含んだ、アンモニアガスとの混合ガス) で行うのが良く、しかも $100 \sim 250^\circ C$ の比較的低温度域で行うのが望ましい。窒化処理温度が高くなると、 $Fe_{16}N_2$ 相が得られ難くなる。また逆に低過ぎると $Fe_{16}N_2$ 相生成の進行が遅くなる傾向にある。尚、これらのガスは高純度 (5N以上) もしくは酸素量が数 ppm 以下であることが望ましい。

【0016】次に各種の実験を行ったのでその結果について説明する。

(実施例1) $\gamma-Fe_2O_3$ の不定形超微粉末 (シーア

イ化成製、比表面積: $55 m^2/g$) 約 $2 g$ をアルミナボートに乗せ、水素気流中 $300^\circ C$ で8時間の還元処理を行った。還元処理後、 $\alpha-Fe$ が生成され、その比表面積は BET 法による測定で $30 m^2/g$ であった。還元した鉄粉をアンモニアガス $100 cc/min$ 、アルゴンガス $50 cc/min$ の混合ガス流中で、 $130^\circ C \times 24$ 時間窒化処理を行い、炉冷後に試料を取り出して振動試料型磁力計 (VSM) による磁気測定を行った。得られた粉末の磁気特性は、飽和磁化 $\sigma_s = 190$ (emu/g)、真の保磁力 $iH_c = 2250$ (Oe) で、比表面積は、同じく BET 法による測定で $22 m^2/g$ であった。なお、同一条件で還元処理のみを行い、炉冷後に得られた試料粉末の磁気特性は、飽和磁化 $\sigma_s = 190$ (emu/g)、真の保磁力 $iH_c = 950$ (Oe) であった。このように、上述した窒化処理によって生成した $Fe_{16}N_2$ 相を主相とする粉末の磁気特性は、還元処理のみ行った $\alpha-Fe$ 粉末と比較して、比表面積が低下しているにもかかわらず、真の保磁力が2倍以上となっている。これは、 $Fe_{16}N_2$ 相の結晶磁気異方性が $\alpha-Fe$ より大きいことを示しており、本発明において、結晶磁気異方性に依存した真の保磁力の高い磁性粉末材料を提供できる根拠となっている。

【0017】(実施例2～5) 供試材料は、実施例1の場合と同様に、 $\gamma-Fe_2O_3$ の不定形超微粉末 (シーアイ化成製、比表面積 $55 m^2/g$) を用い、水素気流中での還元処理温度を $300 \sim 500^\circ C$ の範囲で変化させたことと、還元処理時間を $6 \sim 10 h$ で変化させたが、他の条件は同一である。この実施例2～5では、還元処理条件を変えることにより、 $\alpha-Fe$ 微粉末の比表面積を変えるもので、還元処理により生成された $\alpha-Fe$ 微粉末の比表面積は、BET 法による測定で $17 \sim 30 m^2/g$ であり、還元温度が高くなるほど、比表面積の値が小さくなる傾向にあった。

【0018】そして還元した鉄粉の窒化処理は実施例1の場合と同一の条件で行い、その窒化処理により得られた窒化鉄粉末の比表面積は、 $10 \sim 20 m^2/g$ であった。またその磁気測定を行った結果、得られた粉末の磁気特性は飽和磁化 $\sigma_s = 200$ (emu/g)、真の保磁力 (iH_c) $= 1200 \sim 2000$ (Oe) であった。

【0019】(比較例) $\gamma-Fe_2O_3$ の不定形超微粉末 (シーアイ化成製、比表面積: $55 m^2/g$) 約 $2 g$ をアルミナボートに乗せ、水素気流中 $600^\circ C$ で8時間の還元処理を行った後、この還元より得られた鉄粉を実施例1～5の場合と全く同一の条件、すなわち、アンモニアガス $100 cc/min$ 、アルゴンガス $50 cc/min$ の混合ガス流中で $130^\circ C \times 24$ 時間窒化処理を行ったものである。BET 法により測定したところ、 550 (Oe) 程度と低い値であった。

【0020】図2は上述した各実施例 (実施例1～5)

及び比較例について、得られた Fe_{16}N_2 相を主相とする窒化鉄微粉末の比表面積 (m^2/g) と真の保磁力 (iHc) との関係をグラフに示したものである。また表 1 にはその裏付けデータを示している。この図 2 に示されるように、比表面積 (m^2/g) と保磁力 (iHc) とは直線的に変化する関係にあって、窒化鉄微粉末の比表面積が増加するにつれて保磁力の値も比例して増

加していく傾向にある。そして比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ を越えるあたりで保磁力が要求値である $1000 (\text{Oe})$ をクリアし、比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下では十分な保磁力が得られない結果となっている。

【0021】

【表 1】

| | | 比表面積 (m^2/g) | 真の保磁力 (kOe) |
|------------------|-------|--------------------------------|------------------------|
| 本 発 明 品 | 実施例 1 | 21.8 | 2.25 |
| | 実施例 2 | 18.5 | 1.99 |
| | 実施例 3 | 13.4 | 1.41 |
| | 実施例 4 | 12.7 | 1.29 |
| | 実施例 5 | 10.9 | 1.19 |
| 比較例 | | 6.3 | 0.55 |

【0022】尚、この Fe_{16}N_2 相の微粉末の合成については、金丸らによる報告が既にあり、「アンモニアプラズマ窒化及びアンモニア気流中加熱で窒化した窒化鉄 Fe_xN ($x > 4$) の構造と磁性」(1998年2月、第36回セラミックス基礎科学討論会資料 P60)、及び「 $\alpha''-\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の合成と磁性」(第81回粉体粉末冶金協会春期大会講演概要集(1998) P220)に記載されている。

【0023】この報告によれば、 $\alpha''-\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の単一相の合成によって、巨大磁化物質が期待されるとするものである。ただその磁気特性として、 σ_s や iHc の値が明示されていないので、本発明品との性能比較のため実際に実験を行った。

【0024】次の表 2 は、本発明品(前述の実施例 1～5)と、金丸らによる $\alpha''-\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ 相との比較データを示したものである。 Fe_{16}N_2 相の試作は、針状の $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粉末(高純度化学製、比表面積: 約 $20\text{m}^2/\text{g}$)を用い、これを水素気流中 500°C で 8 時間の還元処理を行い、次いで窒化処理を 110°C の低温度で 10 日間行った。その結果、還元処理した段階での $\alpha-\text{Fe}$ 微粉末の比表面積は約 $8\text{m}^2/\text{g}$ 、窒化処理後には約 $6\text{m}^2/\text{g}$ であり、その時の磁化特性は飽和磁化 $\sigma_s = 170 (\text{emu}/\text{g})$ 、真の保磁力 $\text{iHc} = 500 (\text{Oe})$ 程度であった。

【0025】

【表 2】

| | | 供試粉 | 還元条件 | 窒化条件 | 磁気特性 |
|------------------|-----------------|--|---|---|--|
| 本 発 明 品 | 実施例1 | 不定形 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (約 $55\text{m}^2/\text{g}$) | $300^\circ\text{C}\times 8\text{h}$ ($30\text{m}^2/\text{g}$) | $130^\circ\text{C}\times 24\text{h}$ ($218\text{m}^2/\text{g}$) | $\sigma_s=190(\text{emu}/\text{g})$ $iHc=2250(\text{Oe})$ |
| | 実施例1' (還元のみ) | 不定形 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (約 $55\text{m}^2/\text{g}$) | $300^\circ\text{C}\times 8\text{h}$ ($30\text{m}^2/\text{g}$) | なし | $\sigma_s=190(\text{emu}/\text{g})$ $iHc=950(\text{Oe})$ |
| | 実施例2 | 不定形 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (約 $55\text{m}^2/\text{g}$) | $400^\circ\text{C}\times 8\text{h}$ ($25\text{m}^2/\text{g}$) | $130^\circ\text{C}\times 24\text{h}$ ($18.5\text{m}^2/\text{g}$) | $\sigma_s=196(\text{emu}/\text{g})$ $iHc=1990(\text{Oe})$ |
| | 実施例3 | 不定形 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (約 $55\text{m}^2/\text{g}$) | $500^\circ\text{C}\times 6\text{h}$ ($19\text{m}^2/\text{g}$) | $130^\circ\text{C}\times 24\text{h}$ ($13.4\text{m}^2/\text{g}$) | $\sigma_s=197(\text{emu}/\text{g})$ $iHc=1410(\text{Oe})$ |
| | 実施例4 | 不定形 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (約 $55\text{m}^2/\text{g}$) | $500^\circ\text{C}\times 8\text{h}$ ($18\text{m}^2/\text{g}$) | $130^\circ\text{C}\times 24\text{h}$ ($12.7\text{m}^2/\text{g}$) | $\sigma_s=201(\text{emu}/\text{g})$ $iHc=1290(\text{Oe})$ |
| | 実施例4' (還元のみ) | 不定形 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (約 $55\text{m}^2/\text{g}$) | $500^\circ\text{C}\times 8\text{h}$ ($18\text{m}^2/\text{g}$) | なし | $\sigma_s=190(\text{emu}/\text{g})$ $iHc=630(\text{Oe})$ |
| | 実施例5 | 不定形 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (約 $55\text{m}^2/\text{g}$) | $500^\circ\text{C}\times 10\text{h}$ ($17\text{m}^2/\text{g}$) | $130^\circ\text{C}\times 24\text{h}$ ($10.9\text{m}^2/\text{g}$) | $\sigma_s=202(\text{emu}/\text{g})$ $iHc=1190(\text{Oe})$ |
| 比較例 | | 針状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (約 $20\text{m}^2/\text{g}$) | $500^\circ\text{C}\times 8\text{h}$ ($8\text{m}^2/\text{g}$) | $110^\circ\text{C}\times 10\text{日間}$ ($6\text{m}^2/\text{g}$) | $\sigma_s=170(\text{emu}/\text{g})$ $iHc=500(\text{Oe})$ |

【0026】そしてこの表2からわかるように、金丸らの方法では真の保磁力(iHc)の値が十分に得られておらず、磁気記録用の磁性粉としての要求特性である真の保磁力(iHc)の値が $1000(\text{Oe})$ 以上をクリアするためには磁性粉末の条件(粒径や比表面積)を限定した製造条件とすることが必要である。そして本発明では、金丸らの方法と同じく Fe_{16}N_2 相を主相とするものではあるが、それが形状磁気異方性に依らず、結晶磁気異方性に着目し、その磁性粉末の比表面積を大きくすることとの相乗効果として、飽和磁化(σ_s)のみならず、真の保磁力(iHc)の値も高い磁性粉末材料を得ることができたものである。

【0027】次の図3はこれまで公開特許公報で報告された鉄系金属磁性粉末の印加磁場 10kOe における磁化の値(σ)と真の保磁力(iHc)との関係を本発明に係る上記実施例1～5の磁性材料の発現データと比較して示したものである。この図3からもわかるように、本発明品によれば、印加磁場 10kOe における磁化 $\sigma=170\sim 190(\text{emu}/\text{g})$ 程度の高い値を維持しつつ、真の保磁力 $iHc=1000\sim 2300(\text{Oe})$ においても従来品に比べて遜色のない値が得られている。

【0028】図4は、本発明の磁性粉末材料を用いた磁気記録媒体の断面構造を概略的に示している。この磁気記録媒体10はメタルテープを想定したもので、ポリエステルフィルムからなる基材12の表面に、上述の Fe_{16}N_2 相を主相とする磁性粉、補強用非磁性粉($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等)、バインダ(熱可塑性のビニル樹脂、ウレタン樹脂など)を適当な溶剤に混ぜたものを塗布し、磁性粉末塗布層14を形成したものである。

【0029】 Fe_{16}N_2 相の磁性粉の分散は均一にし、塗膜表面も十分に滑らかにすることが望ましい。また磁性粉の充填密度も高くするのが雑音低減等の面から良いとされている。

【0030】本発明は上記した実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能である。例えば上記実施例では、出発原料として $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の不定形微粉末を用いたが、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 FeO 、 Fe_3O_4 などを出発原料としても良い。又、直接金属鉄微粉末(比表面積 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上)を用いて還元処理工程を省くことによっても同一組成の磁性粉末を得ることは可能である。

【0031】

【発明の効果】本発明の磁性粉末材料によれば、 Fe_{16}N_2 相を主相とするものであって、その比表面積を $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上とすることにより高い飽和磁化と真の保磁力の値が得られるものであり、この Fe_{16}N_2 相では結晶磁気異方性により高保磁力が発現すると考えられるため、粉末形状に制限はなく、針状などの形状磁気異方性を有する磁性粉の作製を行う必要がない。また、従来のようにコバルト等の高価な添加元素を加えなくとも高保磁力であるため、製造コストの低コスト化が期待できる。したがって従来技術では限界のあった記録媒体用磁性粉末材料としての磁気特性が向上するため、さらに高出力、高記録密度などの特性に優れた磁気記録媒体を安価に市場に提供できるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本実施例に係る窒化鉄系(Fe_{16}N_2 相)磁性粉末材料の製造工程を示した図である。

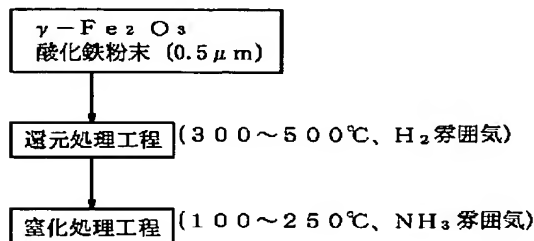
【図2】本実施例に係る磁性粉末材料の比表面積(m^2)

／g)と真の保磁力 (iHc)との関係を示した図である。

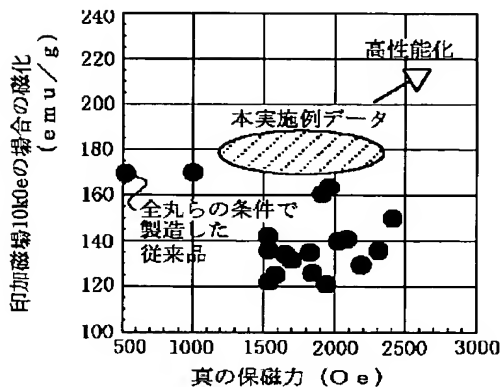
【図3】公開特許公報で報告された鉄系金属磁性粉末の印加磁場10kOeにおける磁化の値 (σ)と真の保磁力 (iHc)との関係と、実施例に係る磁性材料のそれとの比較を示した図である。

【図1】

($Fe_{16}N_2$ 相を主相とする磁性粉末の製造工程図)



【図3】

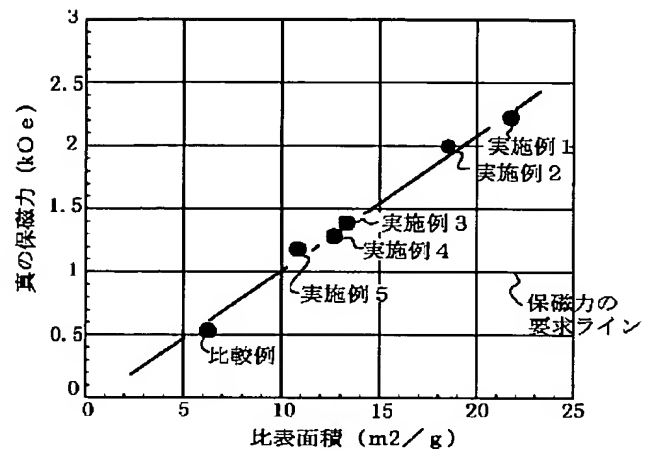


【図4】本発明の磁性粉末材料が適用される磁気記録媒体の断面概略構成図である。

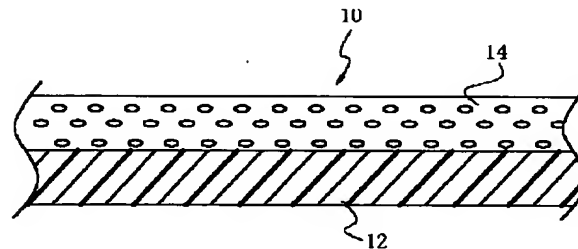
【符号の説明】

- 10 磁気記録媒体
- 12 基材
- 14 磁性粉末塗布層

【図2】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テーマコード (参考)

G 1 1 B 5/706

G 1 1 B 5/706

5/84

5/84

Z

H 0 1 F 1/06

H 0 1 F 1/06

N

(72) 発明者 加藤 義雄

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 神谷 信雄

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 山田 勝則

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

F ターム (参考) 4K017 AA04 BA06 CA07 DA03 EH01

EH18 FB06

4K018 BA15 BB04 BC09 BD02

5D006 BA01 BA05 BA08

5D112 AA22 BB02 BB11

5E040 AA11 AA19 CA06 HB09 HB11

HB17 NN06